

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

① BLACK BORDERS

② TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

418

Photosensitive pressure-sensitive copying paper and imaging apparatus  
N. Hatta. BROTHER INDUSTRIES, LTD.

The copying paper contains a mixture of microcapsules which are sensitive to lights of different wavelengths but form a common colour which prevents formation of images with variable contrast.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 237,442 (1987)

Manufacture of microcapsules

S. Shioi, K. Shinko, M. Tajiri and A. Miyake. KANZAKI PAPER MFG. CO., LTD.  
Catalase microcapsules with average diameter  $5\mu$  and having calcium alginate-calcium carbonate composite shells were prepared.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 244,439 (1987)

Polyurethane compositions for forming tough porous layers with high expansion ratio by dry processing

M. Enomoto. SEIKO CHEMICAL CO., LTD.  
Leather substitute suitable for making bags and shoes contain urethane prepolymers, hydrophobic micropowdered silicic acid-compound microencapsulated water and catalysts.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 246,918 (1987)

Bath preparations containing pigments and perfumes in microcapsules

N. Hashimoto, Y. Murakoshi, I. Uchiyama and M. Tsunakawa. TAKUMURA JUNTENDO, INC.  
A bath preparation contains microencapsulated colouring agents and perfumes.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 252,715 (1987)

Manufacture of heat-expandable microcapsules

T. Yokomizo, K. Tanaka and K. Niizuma. MATSUYAMA YUKIO-SEIYAKU CO., LTD.  
Heat- and solvent-resistant heat-expandable microcapsules, useful in the formulation of plastics, inks, adhesives etc. were prepared.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 62 286,331 (1987)

Manufacture of microcapsules containing highly unsaturated fatty acid oil

T. Maruyama and Y. Yamamoto. SAJIJI MILK PRODUCTS CO., LTD.  
Highly unsaturated oils e.g. fish oil containing hardened oils e.g. hydrogenated soybean oil were microencapsulated by emulsification with skin materials.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 63 23,736 (1988)

Microencapsulated hardener-containing adhesives

S. Tada. JIBOKA GIKEN KOGYO K.K.  
Adhesives containing microencapsulated hardeners are applied through a nozzle with a capsule-crushing pin.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 63 30,383 (1988)

Releasable foaming adhesive sheets

T. Kureno, N. Ohashi and N. Tanaka. NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.  
Adhesive sheets useful for preparing ceramic capacitors consist of a substrate with microencapsulated pressure-sensitive adhesive on one side and pressure-sensitive adhesive on the other.  
Japan Kokai Tokkyo Koho 63 33,287 (1988)

## PCT

Solubilization of hydrophobic materials using lysophospholipid

C. P. S. Tilcock, P. R. Cullis, M. J. Hope and A. S. Janoff. LIPOSOMES CO., INC.  
Hydrophobic materials, especially bioactive materials for pharmaceutical use, are solubilized by coating with a film of lysophosphatidylethanolamine which is then hydrated at a pH of 8.5-14.0.  
PCT International Application 87 04,347 (1987)

Covalently crosslinked semipermeable membranes for encapsulation

F. Lim and L. T. Hall III. LTL ASSOC.  
Covalently bonded microcapsules were prepared from membranes produced by activating a polycarboxylic acid with a polyfunctional activating agent and condensing the product with a polyamine.  
PCT International Application 87 04,367 (1987)

Purifi:  
C. C.  
The le  
site for  
PCT I

UK

Prepa:  
C. G.  
A meth  
layer  
UK Pa

USA

Method  
them v  
D. A. E  
The an  
with lip  
US Pat

Microe:  
W. W. A  
Microen  
containir  
US Pat

Sustaine  
containi  
A. Roim  
A tablet  
microcap  
e.g. ethyl  
US Paten

Liquid-re  
N. P. Swe  
Pull-apar  
US Paten

Composi:  
G. E. Me  
Microspha  
microspha  
US Paten

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-286534

⑫ Int. Cl.  
B 01 J 13/02

識別記号 斤内整理番号  
B-8317-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱膨張性マイクロカプセルの製造法

⑮ 特 願 昭61-130602

⑯ 出 願 昭61(1986)6月4日

⑰ 発 明 者	横 溝 輝 正	八尾市澁川町2丁目1番3号	松本油脂製菓株式会社内
⑱ 発 明 者	田 中 耕 嗣	八尾市澁川町2丁目1番3号	松本油脂製菓株式会社内
⑲ 発 明 者	新 沼 喜 久 夫	八尾市澁川町2丁目1番3号	松本油脂製菓株式会社内
⑳ 出 願 人	松本油脂製菓株式会社	八尾市澁川町2丁目1番3号	
㉑ 代 理 人	弁理士 青 山 稔	外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

熱膨張性マイクロカプセルの製造法

2. 特許請求の範囲

1. ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1〜1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨脹剤をマイクロカプセル化することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造法。

2. ニトリル系モノマーがアクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルである第1項記載の製造法。

3. 非ニトリル系モノマーがメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレンおよび酢酸ビニルから成る群から選択されるモノマーである第1項記載の製造法。

4. 架橋剤がジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エナレングリコール、ジメタクリル酸トリエチ

レングリコール、トリアクリルホルマールおよびトリメタクリル酸トリメチロールプロパンより成る群から選択される架橋剤である第1項記載の製造法。

5. ポリマーがニトリル系モノマー85〜97重量%、非ニトリル系モノマー10〜3重量%および架橋剤0.2〜0.5重量%含有する成分から得られるポリマーである第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は熱膨張性マイクロカプセル、特に耐熱性と耐溶剤性に優れた熱膨張性マイクロカプセルの製造法に関する。

従来の技術

および

発明が解決しようとする問題点

熱可塑性ポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨脹剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は既知である(例えば特公昭42-

26524号公報参照)。

しかしながら、従来の方法によつては耐熱性と耐腐蝕性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得ることはできなかつた。本発明者らは先に、重合性不飽和結合を有するモノマーとしてアクリロニトリルを少なくとも15重量%用いるとマイクロカプセルの耐腐蝕性が向上することを究明したが(特公昭60-21770号公報参照;この場合、アクリロニトリルの好適な使用量は該公報、第2頁、第4欄、第19行~第22行に記載のように、高々70重量%程度であり、それ以上の使用量は本反応アクリロニトリルの問題と相俟つて全く意図されていなかった)、十分に満足すべきものではなく、しかも耐熱性が劣る(約80~130℃で発泡膨張し、高温・長時間で発泡倍率が低下する。)という点で改良の余地が残されていた。

本発明者は耐熱性と耐腐蝕性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得るべく鋭意検討を重ねた結果、マイクロカプセルの壁材のモノマー成分としてニトリル系モノマーを80重量%以上使用すること

ステル、アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、ビニルピリジン、 $\alpha$ -メチルスチレン、フロロブレン、ネオプレン、これらの任意の混合物等が例示されるが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチルが特に好ましい。

非ニトリル系モノマーの使用量は20重量%以下、好ましくは10~30重量%である。

架橋剤としてはジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレン、グリコール、ジメタクリル酸トリエタレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメタロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート等が例示されるが、トリアクリルホルマールやトリメタクリル酸トリメタロール等の三反応性架橋剤が特に好ましい。

架橋剤の使用量は0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.5重量%である。

本発明に係わるマイクロカプセルの壁材は上記

によつて所期の目的が達成されることを究明し、本発明を完成した。

#### 問題点を解決するための手段

即ち本発明は、ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1~1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造法に関する。

本発明に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル、これらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルが特に好ましい。

ニトリル系モノマーの使用量は80重量%以上、特に85~97重量%であり、80重量%以下では本発明の所期の目的を達成することはできない。

非ニトリル系モノマーとしてはメタクリル酸エ

の成分にさらに所望により重合開始剤を適宜配合することによつて調製される。

好適な重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1-ブチルパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)等が例示される。

マイクロカプセル内に包含される揮発性膨張剤は上記の配合成分から調製されるポリマーの軟化点(一般的には約120~150℃)以下の温度でガス状になる物質であり、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ノルマルブタン、イソブタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物(塩化メチル、メチレンクロリド、 $CCl_3F$ 、 $CCl_2F_2$ 等)、テトラアルキルシラン(テトラメチルシラン、...、テトラエチルシラン等)等の低沸点液体、加熱により熱分解してガス状になるAIBN等の化合物が挙げられるが、

イソブタン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、石油エーテル等の低沸点液体が特に好適である。

上記の壁材を用いて揮発性膨張剤をマイクロカプセル化する方法は特に限定的ではなく、常法に従えばよいが、特に好適な方法は、例えば特公開42-26524号公報に記載のようにして、重合性モノマーおよび架橋剤を揮発性膨張剤および重合開始剤と混合し、該混合物を適宜の乳化分散助剤を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。

懸濁重合をおこなう水性媒体の配合処方も特に限定的ではないが、通常は無機添加剤、例えばシリカ、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等のほかに有機添加剤、例えばジエタノールアミン-アジピン酸縮合物、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ジオクタルスルホサクシネート、ソルビタンエステル等を脱イオン水に通宜配合し、酸を用いて系のpHを

n-ペンタン	550
アジビスイソブチロニトリル	15

#### 水性混合物 (pH 3.2)

成分	重量部
脱イオン水	6300
シリカ分散液 (固形分20%) <sup>1)</sup>	1080
五フッ素酸カリ (2.5%水溶液)	30
ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 <sup>2)</sup> (50%水溶液)	40
塩化ナトリウム	2200
塩酸	1.5

1) 日産化学株式会社製コロイダルシリカ

2) 酸価100mg KOH/g

得られた反応生成物を遠心分離機を用いる遠心と水洗処理に繰り返し付してケーキ状物とし(水分32%)、これを一昼夜風乾して本発明による熱膨張性マイクロカプセル(平均粒径約2.4ミクロン)を得た。

得られたマイクロカプセルの、各種の溶剤中に40℃で10日間浸漬した後の熱膨張性の良否を判定して、該マイクロカプセルの耐溶剤性を調ら

ぬ3~4に調整する。

本発明方法によつて得られる熱膨張性マイクロカプセルの粒径は通常約5~50ミクロン、特に約15~25ミクロンであり、また揮発性膨張剤の包含量は約10~20重量%、特に約13~17重量%である。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

#### 実施例1

次の配合処方によつて調製した油性混合物および水性混合物をホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて加圧下(空室2kg/m<sup>2</sup>)、10000rpmで60秒間攪拌混合した後、空室置換した加圧重合反応機(15ℓ)内へ仕込み、加圧下(2kg/m<sup>2</sup>)、60℃で20時間反応させた。

#### 油性混合物

成分	重量部
アクリロニトリル	2450
メタクリル酸メチル	400
トリアクリルホルマール	9

べた。結果を表-1に示す。

また、該マイクロカプセルの種々の加熱条件下における発泡倍率(塗膜厚比)を調べ、結果を表-2に示す。

#### 実施例2

次の配合処方によつて油性混合物を調製する以外は実施例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセル(平均粒径約18.7ミクロン)を製造した。

成分	重量部
アクリロニトリル	1900
メタクリロニトリル	900
メタクリル酸メチル	150
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	9
n-ペンタン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

#### 実施例3

次の配合処方によつて油性混合物を調製する以外は実施例1と同様にして熱膨張性マイクロカ

特開昭62-286534 (4)

セル（平均粒径約2.3.2ミクロン）を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	1750
メタクリロニトリル	800
アクリル酸メチル	300
ジビニルベンゼン	10
n-ヘキサン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐腐蝕性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

比較例1

油性混合物を次の配合処方によつて調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル（平均粒径約2.0.5ミクロン）を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	900
塩化ビニリデン	2100
ジビニルベンゼン	15
イソブタン	500

得られたマイクロカプセルの耐腐蝕性および耐

熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

比較例2

油性混合物を次の配合処方によつて調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル（平均粒径約2.4.7ミクロン）を製造した。

成 分	重量部
アクリロニトリル	1700
メタクリル酸メチル	1300
ジビニルベンゼン	15
イソペンタン	350
石油エーテル	200

得られたマイクロカプセルの耐腐蝕性および耐熱性をそれぞれ以下の表-1および表-2に示す。

表-1

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
耐 腐 蝕 性	ベンゼン	○	○	○	○	○
	メタノール	×	×	×	×	×
	IPA	○	○	○	○	○
	n-ヘキサン	○	○	○	○	○
	CHCl <sub>3</sub>	○	○	△	×	×
	スチレン	○	○	○	×	△
	DOP	○	○	○	△	△
	MEK	×	×	×	×	×
石油エーテル		○	○	△	×	×
溶媒の軟化温度 <sup>2)</sup>		140	150	135	80	120

- 1) 「○」、「△」および「×」はそれぞれ「ほとんど熱膨張性が変化しないもの」、「熱膨張性が低下するもの」および「熱膨張しなくなるもの」を示す。

- 2) 1分間の加熱で膨張し始める温度(℃)。

表-2

加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
120	1	—	—	—	4.8	2.5
	2	—	—	—	5.3	3.0
	3	—	—	—	5.1	3.5
	4	—	—	—	5.5	3.5
140	1	1.1	1.0	1.5	6.7	6.5
	2	1.3	1.0	3.5	7.3	8.1
	3	1.3	1.0	4.0	6.9	7.9
	4	1.5	1.2	2.5	6.3	7.2
160	1	7.3	7.5	8.0	3.2	7.0
	2	8.3	8.5	7.9	2.1	4.8
	3	8.7	8.8	6.3	1.1	2.3
	4	6.5	8.3	3.1	1.0	1.6
180	1	7.8	8.8	5.7	—	4.1
	2	6.5	7.5	4.6	—	2.6
	3	5.7	6.3	3.1	—	2.1
	4	4.8	6.3	2.7	—	1.8

発 明 の 効 果

本発明方法によつて得られる熱膨張性マイクロカプセルは従来のこの種の製品に比べて耐熱性に優れ、140℃以下では発泡せず、しかも耐溶剤性にも優れているために、従来の製品では使用が困難であつた分野（例えばポリ塩化ビニル、塩ビゾル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ゴム、熱可塑性樹脂、常熱型バインダーなどと混合し、加熱発泡することにより軽量化、クッション性付与、剛性向上、発泡インキとするなどの分野）でも利用することができる。

製 業

特許出願人 松本油脂株式会社

代 理 人 井 理 七 青 山 保 ほか2名

